

溶解有机物的光降解及其对浮游细菌和浮游植物的影响

周伟华^{1,2}, 廖健祖^{1,2,3}, 郭亚娟^{1,2,3}, 袁翔城^{1,2}, 黄 晖^{1,2}, 刘 胜^{1,2}, 李 涛^{1,2}

(1. 中国科学院南海海洋研究所 热带海洋生物资源与生态重点实验室, 广东 广州 510301; 2. 中国科学院海南热带海洋生物实验站, 海南 三亚 572000; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 作为海洋中最大的动态有机碳储库, 溶解有机物的光降解(主要是紫外波段)对生源要素的生物地球化学循环以及海洋生态系统的结构和功能具有重要的影响。本文探讨了影响溶解有机物光降解的环境因素、其光化学过程和产物, 并重点阐述了溶解有机物的光降解对浮游细菌和浮游植物的影响。溶解有机物的来源和成分复杂, 其光降解在不同海区有不同的生态效应, 为了能更准确地把握其生态效应, 需要更全面和深入的研究。

关键词: 溶解有机物; 光降解; 紫外线; 浮游细菌; 浮游植物

中图分类号: P76 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2017)02-0136-09

DOI: 10.11759/hyxx20151214003

溶解有机物(Dissolved organic matter, DOM)是自然界中普遍存在的一类复杂的混合物。目前, 大多数的海洋 DOM 分离方法使用孔径为 0.7 μm 的玻璃纤维膜进行过滤, 它包括通过滤膜而且之后用于实验分析过程中不因蒸发丢失的有机物质部分, 以及在过滤过程中没有被截留的胶体颗粒^[1]。

作为海洋中最大的动态有机碳储库(约 662 Gt 碳), 海洋中 DOM 的生物地球化学行为对碳循环以及全球气候变化有着重要的作用^[2]。DOM 根据其生物可利用性可分为: 活性 DOM(Labile DOM, LDOM)、半活性 DOM(Semi-Labile DOM, SLDOM)和惰性 DOM(Recalcitrant DOM, RDOM)。其中 RDOM 的含量最高, 约占海洋 DOM 的 95%(约 624 Gt 碳), 与大气中的 CO_2 的碳量(约 750 Gt 碳)相当, 是一个巨大的碳汇。由于其难降解, 在海洋中有极长的停留时间, 焦念志等^[3]认为 RDOM 是海洋重要的储碳物质, 并提出“微型生物碳泵(Microbial carbon pump, MCP)”的概念, 即有机质在微型生物的作用下形成 RDOM 的过程。经过 MCP 过程而形成的 RDOM 有较高的碳: 氮: 磷(3511: 202: 1)^[4], 从而使碳以有机物的形态长期保存在海洋中, 而氮, 磷则以无机的形态被生产者重新吸收利用。因而, MCP 不仅有储碳的作用, 且能促进营养盐的循环和生产力。

工业革命以来, 受人类活动的影响, 臭氧层被削弱使得更多的紫外线(Ultraviolet radiation, UV)能达到地球的表面。近年来, 甚至在一些热带地区也出现了臭氧洞, UV 对水生生态系统的影响越来越突出,

特别是紫外线 B 波段(UV-B)^[5-7]。Kieber 等^[8]在《Nature》上报了海洋中高分子量的 RDOM 在紫外线作用下能发生光化学反应, 生成分子质量更小且具有生物活性的光降解产物, 可被浮游生物吸收利用, 从而影响海洋中碳的转移以及浮游生物食物链传递动力学。因此, 紫外线对 DOM 的光降解作用可对 MCP 的慢速循环过程进行内容补充^[3]。国内也有研究指出, DOM 的光降解可以延长蓝藻水华的持续时间^[9]。可见 DOM 的光降解在海洋中元素的循环和海洋生态过程中均起着重要的作用。

在全球气候变化的大环境下, 因紫外辐射的增强而导致的生态效应无疑是一个亟需研究的科学问题。生态系统中作为基础生物的浮游细菌和浮游植物无疑对紫外线辐射增强引起的反应最为敏感, 为了加深了解 DOM 的光降解对浮游生物生态系统的影响, 很有必要对 DOM 光降解的基本过程、产物以及对浮游生物的影响进行详细阐述。

1 影响 DOM 光降解的环境因素

由于人类活动引起的全球气候变化(如: 紫外线增强、海水温度升高、海洋酸化等), 使海洋生态环

收稿日期: 2015-12-14; 修回日期: 2016-04-17

基金项目: 国家自然科学基金(No.31370500, No.40806050, No.31370499)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 31370500, No. 40806050, No. 31370499]

作者简介: 周伟华(1976-), 男, 浙江东阳人, 博士, 研究员, 主要从事海洋生态环境研究, 电话, 020-89023225, Email: whzhou@scsio.ac.cn

境遭受严重影响。海洋中 DOM 的光降解势必也会受到这些环境因素变化的影响。1)近年来,河口区的铁含量呈升高的趋势^[10],铁含量的增加有助于 DOM 吸收 UV,海水 pH 的降低和铁浓度增加均能提高 DOM 的光降解速率,而 pH 的降低对 DOM 光降解的影响更为显著。Molot 等^[11]指出:在 pH 低于 7 时,光降解过程主要是由羟基自由基所激发。2)在盐度高的水体中,陆源 DOM 光降解产生溶解无机碳(Dissolved inorganic carbon, DIC)的速率减慢,光漂白作用减弱^[12],但光敏化以及 DOM 中 UV₂₅₄-发色团的光降解速率提升,从而改变了 DOM 在光降解过程中的光吸收特性^[13-14]。3)室内受控培养实验表明:在氧饱和和浓度下,DOM 光降解产生 DIC 的速率加快,光漂白作用增强^[15-16],这与直接光降解过程需要氧有关^[17]。4)不同波长的紫外线,其所含的能量不同,对 DOM 光降解的影响也不同。Wang 等^[16]报道了 UV-B、UV-A 和可见光三个波段对 DOM 光降解产生溶解无机物(Dissolved inorganic matter, DIM)的贡献分别为 31.8%、32.6%、25.6%。此外,在不同季节和不同海区,UV 辐射强度存在很大差异,这无疑对 DOM 的光降解产生很大的影响。5)Shirokova 等^[18]认为在异常高温的水域中溶解有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)的浓度降低了 30%,很可能是 DOM 光降解速率加快的缘故。Porcal 等^[19]探讨了 DOM 光降解产生 DIC 的两种可能途径,包括 DOM 直接光降解产生 DIC 以及 DOM 先降解产生颗粒有机碳(Particulate organic carbon, POC)等中间产物,再降解成 DIC,前者受低温控制,而后者受高温控制并起到主要作用。Ren 等^[20]也指出了水温升高在很大程度上影响着 DOM 光降解产生 CO 的速率。此外,海水的温度上升还会使混合层变浅,温跃层更加明显,上下层海水垂直混合更加困难,导致上层海水将接收更多的太阳辐射,使得 DOM 光降解和光漂白将更加剧烈^[21-22]。

2 DOM 的主要光降解过程和产物

2.1 DOM 的主要光降解过程

DOM 的主要光降解过程可分为:直接光降解、间接光降解和 Fe³⁺-DOM 复合物的光降解^[23]。

2.1.1 直接光降解

直接光降解是一种较为简单的光化学反应,指的是 DOM 自身作为主要的发色团,其直接吸收光而进行的化学反应,其初级产物芳香性降低^[24],并能

进行二次分解反应生成分子质量更小的物质^[25-26]。DOM 是否通过直接光降解途径取决于 DOM 的化学组成及其来源。有研究指出:陆源 DOM 比藻源 DOM 展示出更强的光反应活性,而且陆源 DOM 在光降解过程中产生更多具有生物活性的 DOC^[27-28]。

2.1.2 间接光降解

间接光降解比直接光降解常见,指的是 DOM 自身不能作为发色团而直接吸收光,需要水体中存在的天然物质(如:腐殖质或微生物等)被光激发后,将激发态的能量转移给化合物而导致的分解反应。其中一个重要的途径是通过羟基自由基激发^[29]。由于间接光降解能改变自然水体中阻碍光降解的化学物质的分子结构,因此它在水体中有着特别重要的作用和意义。

2.1.3 Fe³⁺-DOM 复合物的光降解

指的是在富含铁元素的表层水中,Fe³⁺-DOM 的羧酸盐复合体通过配体到金属的电荷转移而形成的分解反应^[27,30]。反应包括了 Fe³⁺到 Fe²⁺的转化和脱羧过程,可见 DOM 光降解过程对铁离子的氧化还原反应有重要影响^[15]。

2.2 主要光解产物

水体中的 DOM 光降解改变了其原有的物理性质和化学组成,如:芳香性降低^[31]、pH 值下降^[32]、疏水性^[33]、吸收光谱性质^[34]以及分子质量大小的改变^[32]。其主要的产物可以分成以下 3 类^[35]:1)最为常见的一类产物就是含碳气体,包括:CO₂、CO、CH₄、DIC 等^[36-37]。2)低分子质量的有机化合物,包括:氨基酸、尿素、甲醛、乙醛、丙酮酸等^[38-39]。3)氮和磷等无机盐,包括:NH₄⁺、NO₂⁻、PO₄³⁻等^[40-41]。

3 DOM 光降解对浮游细菌的影响

3.1 DOM 光降解对浮游细菌生长的促进与抑制作用

DOM 具有吸收 UV 的特性,因而富含 DOM 的水域无疑更能阻碍 UV 在水层中的穿透^[42]。一方面,高浓度的 DOM 可以对 UV 敏感的浮游细菌起到保护作用;另一方面,UV 辐射引起的 DOM 光化学反应可产生活性物质,同时光漂白作用又改变加剧了 UV 在水域中的穿透深度。可见,DOM 的光降解从多方面影响浮游细菌的群落结构和功能。UV 促进了细菌生长的可能机制是在一定程度上,DOM 光降解产生

的活性物质在促进生长方面抵消了 UV 对细菌的损伤作用^[8, 43]。接种在事先用 UV 处理过的海水中的浮游细菌可以达到更高的丰度, 表明细菌吸收利用了 DOM 的光化学分解产物^[44]。在表层海水, 由于较高强度的 UV 辐射使得细菌活动受到严重的抑制, 在深 5 m 的表层沿岸海水, 细菌活动抑制率达到 40% 左右; 在贫营养盐的大洋水域, 抑制作用延伸到 10 m 以上, 因而 UV 辐射使表层海水富含活性有机物质^[45]。当随着深度的增加或者通过垂直(或湍流)混合等使水层 UV 强度减弱, 且 UV 对浮游细菌的损伤由 UV-A 诱导的酶促反应得以修复时, 浮游细菌便能更有效地吸收光降解产物而得到更好的生长^[44, 46]。

光化学转化能使 DOM 转化为更具活性的物质, 但也会产生相反的效应。研究表明, DOM 光化学转化产生的羰基化合物, 如: 羧酸, 成为细菌分解代谢的底物^[47]。此外, DOM 光降解还能产生具有生物活性的 NH_4^+-N ^[48]。然而, Keil 和 Kirchman^[49]发现 DOM 在太阳光的照射下, 加速了活性蛋白的“老化”, 即转化为难降解的状态。UV 加速“老化”的报道在藻源 DOM 上出现较多, 这无疑对浮游细菌的生长起到抑制作用^[50]。此外, Kramer 和 Herndl^[51]指出浮游细菌在培养过程中产生 RDOM, 这种 RDOM 的光降解产物仍然不具生物活性, 二次培养不会促进浮游细菌的生长。一般来说, 在呈弱酸性、离子强度和叶绿素 *a* 含量低、腐殖质含量高的水域, 由 UV 诱导的 DOM 光降解对细菌的生长起促进作用^[52]。

由 DOM 的光化学转化造成营养物质结构的改变不仅影响细菌的生理功能, 还会改变细菌的群落结构^[53-54]。总的来说, DOM 的光降解可以改变食物环的物质循环和能量流动, 进而影响食物链的结构与功能。

Chrost 和 Faust^[55]指出在伯利兹珊瑚礁保护区中, 由于 DOM 光降解, 浮游细菌的生长率和二次生产得到提高。在北冰洋的边缘海—波弗特海, DOM 光降解产生的 DIM 可达细菌呼吸消耗量的 10%, 由于冰川的融化, DOM 的光降解作用将更加显著^[56]。在波罗的海, 平均每年 DOC 的光降解量超过了河流输入的具有光活性的 DOC 量, 其中用于支持浮游细菌生物量的活性光反应产物占 DOC 光降解产物的 20%, 表明波罗的海光降解作用是陆源 DOC 的汇^[14]。然而, 国内虽有见对 DOM 与污染物、抗生素和重金属化合物毒性的报道^[57-58], 却鲜有 DOM 光降解与浮游细菌耦合的报道。

3.2 DOM 光降解影响浮游细菌生长的机理

由于 DOM 中含有光化学和生物活性成分, 光化学和生物过程对 DOM 的降解起到了竞争作用。Obernosterer 等^[28]指出了由于富含糖类物质, 藻源 DOM(以培养过程中的产物为主)比陆源 DOM(以腐殖质为主)更具生物活性, 而陆源 DOM 则含有丰富的芳香性碳, 更具光化学活性。在陆源 DOM 的光转化反应过程中, 生物活性 DOC 含量提高了 7%, 而藻源 DOM 没有产生生物活性 DOC。此外, 生物和光对 DOM 的降解也有互利的的作用, Amado 等^[59]报道了在富含腐殖酸的泻湖中, 细菌矿化作用使 DOM 光降解效率提高了 13%, 而光降解可使细菌矿化效率提高 300%。他认为在这个过程中起关键功能的物质为富含电子的氨基酸(如: 组氨酸、蛋氨酸、酪氨酸、色氨酸和半胱氨酸等)^[60]。Amado 等^[60]还提出了新的模型: DOM 光降解对细菌生长的影响除了与 DOM 的来源有关之外, 还与 DOM 的浓度有关。DOM 在光降解过程中会产生一些强氧化性物质, 如: 单线态氧(Singlet oxygen), 其生成量与 DOM 的浓度成正比相关^[61-62], 而且有研究指出水域中单线态氧的含量处于被低估的状态^[63]。单线态氧可以反过来降解氨基酸和其他 DOM 分子, 影响 DOM 的组成结构并抑制细菌的生长^[60-61, 64]。单线态氧对浮游细菌还有毒性作用并影响细菌代谢及其种群动力学^[65]。

4 DOM 光降解对浮游植物的影响

普遍认为大洋区的浮游植物初级生产力表现为氮限制, 在贫营养盐的东地中海, 光铵化速率约为 $40 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 与该海区大气氮沉降量相近, 可提供新生产力氮需求的 12%^[66]。Morell 和 Corredor^[67]发现近海叶绿素 *a* 浓度的增加与 DOM 的光降解有着密切的联系, 在富含 DOM 的河口区, 光降解过程释放大量的铵盐, 为浮游植物的生长提供了丰富的无机氮, 他们估计由光铵化作用产生的氮盐可达到浮游植物需氮量的 50%。在波罗的海, 由 RDOM 光降解产生的生物活性氮可支持浮游植物 1.2% 的新生产力和 3.6% 需氮量^[68]。而在智利中部上升流区的研究表明: 在春、夏季, 光铵化产物能支持 50%~178% 的浮游植物 NH_4^+ 需求量^[69]。可见, DOM 光降解是对海洋营养盐动力学起着极其重要的作用, 特别是在贫营养盐的大洋区, 是海洋中的无机氮重要的来源之一。在光铵化对浮游植物生长的影响方面, 有学者^[68]把波罗的海原有的浮游植物接种到 DOM 完全光降

解的海水中培养发现, 受氮限制影响的浮游植物生物量得到提高。通过模型计算得出, 夏季 DOM 光降解产生活性氮的速率为 $22\sim 26 \mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 使海区叶绿素 *a* 含量提高 $12\sim 14 \mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。同时, DOM 的光降解产物 DIC(CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-})也可以促进浮游植物的生产力。当形成藻类水华时, DOM 的光降解生成 DIC 的速率降低, 其产量仅能支持小于 3% 的生产力。但研究人员认为在藻华过程中产生的 DOM(即藻源 DOM)更具有光化学活性, 由于海水平流交换使外源 DOM 成为主要成分才导致了降解速率的降低^[70]。很明显, 这与目前的主流相悖, 因而在 DOM 光降解的耦合机制上还亟待更系统和深入的研究。此外, DOM 光降解产生的活性氧产物也会对浮游植物产生损伤作用^[71]。

近年来, 有害藻华、底层缺氧等水域生态灾害频繁发生, 严重地影响水域生态系统结构的稳定性, 污染水域环境, 最终危害人类健康。长期以来, 人类活动所造成的水体富营养化被认为是引起蓝藻水华的最主要因素。而且, 由于水温上升导致的跃层的扩大、风速的减弱、光照强度和时间的增加均有助于蓝藻水华的爆发^[72]。有研究指出, DOM 的光降解也会延长蓝藻水华的持续时间^[9]。一方面, 相对于其他藻类, 蓝藻对于太阳光辐射具有更强的耐受性^[73], 另一方面, 在适应不断恶化的生态环境过程中, 蓝藻已形成一定的自我保护机制, 如: 迁移到更深的水层避开高强度的辐射^[74]; 超氧化物歧化酶(Superoxide Dismutase, SOD)、过氧化氢酶(Catalase, CAT)等抗氧化机制清除细胞内的过氧化合物^[75-76]; 合成细胞外多糖^[77]; 分泌具有吸收 UV 作用的化学物质, 如: 类菌胞素氨基酸(Mycosporine-like amino acids, MAAs)^[78-79]以及伪枝藻素(Scytonemin, SCY)^[80]; 通过修复和更新损伤的 DNA 和蛋白质, 如: 切除修复^[81-82]、SOS 反应^[83]、光合系统 II(PSII)蛋白的重新合成^[84]; 通过细胞凋亡清除损伤严重的细胞^[85]等。

5 DOM 光降解对食物网的影响

浮游植物和浮游细菌作为海洋生态系统中的主要生产者和分解者, DOM 光降解对其生物量和群落产生的变化必然会通过食物网传递影响上级营养级。这方面的研究报道先见于湖泊, De Lange 等^[86]通过培养实验表明: 由紫外线造成的 DOC 光降解提高了微食物环中浮游细菌、低级的异养以及兼养生物的生物量。但其用于培养实验的浮游生物来源于

实验室, 因此不能很好地指示自然环境状态。Daniel 等^[87]研究了湖泊 DOM 光降解产物对异养微食物环的影响, 其研究发现 DOM 光降解提高了湖泊中总的浮游细菌、原生以及后生浮游动物的生物量。对于富营养盐的水体, DOM 光降解没有引起明显的群落变化, 但对于腐殖质水体, 鞭毛虫、轮虫、无节幼体以及枝角类的生物量有显著提高。而在海洋方面的报道, Vähätalo 等^[88]研究了波罗的海近岸海域 DOM 光降解对浮游细菌为起点的三个营养级的影响, 其研究也表明了 DOM 光降解的促进作用。Stepanauskas 等^[89]在圣华金河口三角洲的研究指出, 由于具有生物活性 DOC 的含量够低, 以 DOC 为基础的微食物网每年仅能支持小于 $0.6\times 10^9 \text{g C}$ 的原生动物生产力, 相当于 $17\times 10^9 \text{g C}$ 的初级生产力, 即使 DOC 的光降解使其生物活性降低 40%也不会对浮游动物以及鱼类的营养需求产生重要的影响。目前, 人类活动所导致的污染物过多排放、冰川和冻土的融化、极端气候现象发生频率的升高等提高了河流和海洋中的 DOM 含量^[90-92]。DOM 光降解对水域生态系统功能和结构的影响将更加显著, 特别是沿岸海域。然而, DOM 光降解对浮游植物食物网以及更高营养级的影响的研究仍然很缺乏。

6 研究展望

一方面, 由于全球气候变化和人类活动的影响, 使河流以及海洋中 DOM 的浓度不断升高; 另一方面, 由于臭氧层的削薄, 使更多的紫外线能达到地球表面。紫外线使 DOM 发生的光降解反应在碳、磷等生源要素的生物地球化学循环以及海洋生态过程有着越来越重要的影响。国外学者在这方面开展的研究相对较多, 主要包括: DOM 光降解与浮游细菌和浮游植物的耦合及其对海洋生产力以及微食物网结构的影响、DOM 光降解机理和产物、还有在污水处理方面的应用等^[93]。然而国内相关的工作较少, 多见于 DOM 与污染物和重金属化合物的毒性以及陆地土壤 DOM 迁移、转化方面的报道。近年来, 国内虽有对水域生态系统中, DOM 光降解产物、降解速率、对藻华的影响以及利用三维荧光光谱分析手段对 DOM 光降解特征和动力学方面的研究^[94-95], 但仍有不少问题亟待进一步研讨:

(1) 由于 DOM 的成分复杂, 对于来源与化学组成不同的 DOM, 其光降解过程不同, 产物也不一致。此外, DOM 的光降解过程与环境因素直接相关,

而且环境因子对于 DOM 的光降解是联合起作用的。因此,需要对 DOM 的来源和组成成分进行分类、对影响 DOM 的光降解的环境因子进行整合,筛选主要环境因子,构建其反应过程模型。

(2) 需要针对典型海区开展 DOM 光降解及其生态效应研究(如:热带珊瑚礁海区)。DOM 具有吸收 UV 的作用可以减轻珊瑚礁生态系统的环境压力,同时活性光降解产物为其带来营养物质,通过食物网的传递促进其生产力。DOM 的光降解作用可为珊瑚礁生态系统“低营养盐,高生产力和生物多样性”的特征研究提供新思路。

(3) 以往的研究着重于对不同来源 DOM 的光化学反应,很少有考虑到水体中 DOM 浓度的变化。然而,由于人类活动和全球气候变化使淡水流域中 DOM 浓度升高,进而随着江河流入海洋,对海洋 DOM 的含量和组成成分有重要影响。因此,有必要对陆源的 DOM 进行精确的成分分析,并对 DOM 浓度升高和光降解对水域生态系统的影响进行研究。

(4) 对 DOM 的光降解进行长期观察和大尺度的研究,从而更准确地把握其生态效应对对水域生态系统响应的预测。

参考文献:

- [1] Hansell D A, Carlson C A. Biogeochemistry of marine dissolved organic matter[M]. San Diego: Academic Press, 2014: 23-66.
- [2] Hansell D A, Carlson C A, Repeta D J, et al. Dissolved organic matter in the ocean a controversy stimulates new insights[J]. *Oceanography*, 2009, 22(4): 202-211.
- [3] Jiao N Z, Herndl G J, Hansell D A, et al. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(8): 593-599.
- [4] Hopkinson C S, Vallino J J. Efficient export of carbon to the deep ocean through dissolved organic matter[J]. *Nature*, 2005, 433(7022): 142-145.
- [5] Kirchhoff V, Schuch N J, Pinheiro D K, et al. Evidence for an ozone hole perturbation at 30 degrees south[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(9): 1481-1488.
- [6] Orce V L, Helbling E W. Latitudinal UVR-PAR measurements in Argentina: extent of the 'ozone hole'[J]. *Global and Planetary Change*, 1997, 15(3-4): 113-121.
- [7] Häder D P, Kumar H D, Smith R C, et al. Effects on aquatic ecosystems[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 1998, 46(1-3): 53-68.
- [8] Kieber D J, McDaniel J, Mopper K. Photochemical source of biological substrates in sea water: implications for carbon cycling [J]. *Nature*, 1989, 341(6243): 637-639.
- [9] Xu H C, Jiang H L. UV-induced photochemical heterogeneity of dissolved and attached organic matter associated with cyanobacterial blooms in a eutrophic freshwater lake[J]. *Water Research*, 2013, 47(17): 6506-6515.
- [10] Kritzbeg E S, Ekstrom S M. Increasing iron concentrations in surface waters – a factor behind brownification?[J]. *Biogeosciences*, 2012, 9(4): 1465-1478.
- [11] Molot L A, Hudson J J, Dillon P J, et al. Effect of pH on photo-oxidation of dissolved organic carbon by hydroxyl radicals in a coloured, softwater stream[J]. *Aquatic Sciences*, 2005, 67(2): 189-195.
- [12] Minor E C, Pothén J, Dalzell B J, et al. Effects of salinity changes on the photodegradation and ultraviolet-visible absorbance of terrestrial dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51(5): 2181-2186.
- [13] Yang X F, Meng F G, Huang G C, et al. Sunlight-induced changes in chromophores and fluorophores of wastewater-derived organic matter in receiving waters The role of salinity[J]. *Water Research*, 2014, 62: 281-292.
- [14] Aarnos H, Ylöstalo P, Vähätalo A V. Seasonal photo-transformation of dissolved organic matter to ammonium, dissolved inorganic carbon, and labile substrates supporting bacterial biomass across the Baltic Sea[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, 117: G01004.
- [15] Gao H Z, Zepp R G. Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(19): 2940-2946.
- [16] Wang X J, Lou T, Xie H X. Photochemical production of dissolved inorganic carbon from suwannee river humic acid[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2009, 27(3): 570-573.
- [17] Sulzberger B, Durisch-Kaiser E. Chemical characterization of dissolved organic matter (DOM): A prerequisite for understanding UV-induced changes of DOM absorption properties and bioavailability[J]. *Aquatic Sciences*, 2009, 71(2): 104-126.
- [18] Shirokova L S, Pokrovsky O S, Moreva O Y, et al. Decrease of concentration and colloidal fraction of organic carbon and trace elements in response to the anomalously hot summer 2010 in a humic boreal lake[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463: 78-90.
- [19] Porcal P, Dillon P J, Molot L A. Temperature Dependence of Photodegradation of Dissolved Organic Matter to Dissolved Inorganic Carbon and Particulate Organic Carbon[J]. *Plos One*, 2015, 10(6): e0128884.

- [20] Ren C Y, Yang G P, Lu X L. Autumn photoproduction of carbon monoxide in Jiaozhou Bay, China[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2014, 13(3): 428-436.
- [21] Helms J R, Stubbins A, Perdue E M, et al. Photochemical bleaching of oceanic dissolved organic matter and its effect on absorption spectral slope and fluorescence[J]. *Marine Chemistry*, 2013, 155: 81-91.
- [22] Häder D P, Williamson C E, Wangberg S A, et al. Effects of UV radiation on aquatic ecosystems and interactions with other environmental factors[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2015, 14(1): 108-126.
- [23] Zafiriou O C, Joussetdubien J, Zepp R G, et al. Photochemistry of Natural Waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1984, 18(12): A358-A371.
- [24] Minor E C, Dalzell B L, Stubbins A, et al. Evaluating the photoalteration of estuarine dissolved organic matter using direct temperature-resolved mass spectrometry and UV-visible spectroscopy[J]. *Aquatic Sciences*, 2007, 69(4): 440-455.
- [25] Wang W, Zafiriou O C, Chan I Y, et al. Production of hydrated electrons from photoionization of dissolved organic matter in natural waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(5): 1601-1607.
- [26] Bruccoleri A, Pant B C, Sharma D K, et al. Evaluation of Primary Photoproduct Quantum Yields in Fulvic-Acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(5): 889-894.
- [27] Meunier L, Laubscher H, Hug S J, et al. Effects of size and origin of natural dissolved organic matter compounds on the redox cycling of iron in sunlit surface waters[J]. *Aquatic Sciences*, 2005, 67(3): 292-307.
- [28] Obernosterer I, Benner R. Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon[J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(1): 117-124.
- [29] Pullin M J, Bertilsson S, Goldstone J V, et al. Effects of sunlight and hydroxyl radical on dissolved organic matter: Bacterial growth efficiency and production of carboxylic acids and other substrates[J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(6): 2011-2022.
- [30] Voelker B M, Morel F M M, Sulzberger B. Iron redox cycling in surface waters: Effects of humic substances and light[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(4): 1004-1011.
- [31] Vähätalo A V, Salonen K, Salkinoja-Salonen M, et al. Photochemical mineralization of synthetic lignin in lake water indicates enhanced turnover of aromatic organic matter under solar radiation[J]. *Biodegradation*, 1999, 10(6): 415-420.
- [32] Lou T, Xie H X, Chen G H, et al. Effects of photodegradation of dissolved organic matter on the binding of benzo (a) pyrene[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(7): 1204-1211.
- [33] Choi K, Ueki M, Imai A, et al. Photoalteration of dissolved organic matter (DOM) released from *Microcystis aeruginosa* in different growth phases: DOM-fraction distribution and biodegradability[J]. *Archiv Fur Hydrobiologie*, 2004, 159(2): 271-286.
- [34] Zhang Y L, Liu M L, Qin B Q, et al. Photochemical degradation of chromophoric-dissolved organic matter exposed to simulated UV-B and natural solar radiation[J]. *Hydrobiologia*, 2009, 627(1): 159-168.
- [35] Moran M A, Zepp R G. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(6): 1307-1316.
- [36] Guo W, Yang L, Yu X, et al. Photo-production of dissolved inorganic carbon from dissolved organic matter in contrasting coastal waters in the southwestern Taiwan Strait, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(7): 1181-1188.
- [37] Valentine R L, Zepp R G. Formation of Carbon Monoxide from the Photodegradation of Terrestrial Dissolved Organic Carbon in Natural Waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(2): 409-412.
- [38] Buffam I, Mcglathery K J. Effect of ultraviolet light on dissolved nitrogen transformations in coastal lagoon water[J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, 48(2): 723-734.
- [39] Kieber R J, Zhou X L, Mopper K. Formation of Carbonyl Compounds from UV-Induced Photodegradation of Humic Substances in Natural Waters: Fate of Riverine Carbon in the Sea[J]. *Limnology and Oceanography*, 1990, 35(7): 1503-1515.
- [40] Stedmon C A, Markager S, Tranvik L, et al. Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 104(3-4): 227-240.
- [41] Koopmans D J, Bronk D A. Photochemical production of dissolved inorganic nitrogen and primary amines from dissolved organic nitrogen in waters of two estuaries and adjacent surficial groundwaters[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2002, 26(3): 295-304.
- [42] Zhang Y L, Zhang E L, Liu M L, et al. Variation of chromophoric dissolved organic matter and possible attenuation depth of ultraviolet radiation in Yunnan Plateau lakes[J]. *Limnology*, 2007, 8(3): 311-319.
- [43] Lindell M J, Granéli W, Tranvik L J. Enhanced Bacterial Growth in Response to Photochemical Transformation of Dissolved Organic Matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(1): 195-199.

- [44] Herndl G J, Brügger A, Hager S, et al. Role of ultraviolet-B radiation on bacterioplankton and the availability of dissolved organic matter[J]. *Plant Ecology*, 1997, 128(1-2): 42-51.
- [45] Herndl G J, Mülle-Niklas G, Frick J. Major Role of Ultraviolet-B in Controlling Bacterioplankton Growth in the Surface Layer of the Ocean[J]. *Nature*, 1993, 361(6414): 717-719.
- [46] Visser P M, Poos J J, Scheper B B, et al. Diurnal variations in depth profiles of UV-induced DNA damage and inhibition of bacterioplankton production in tropical coastal waters[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2002, 228: 25-33.
- [47] Bertilsson S, Tranvik L J. Photochemically produced carboxylic acids as substrates for freshwater bacterioplankton[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(5): 885-895.
- [48] Bushaw K L, Zepp R G, Tarr M A, et al. Photochemical release of biologically available nitrogen from aquatic dissolved organic matter[J]. *Nature*, 1996, 381(6581): 404-407.
- [49] Keil R G, Kirchman D L. Abiotic Transformation of Labile Protein to Refractory Protein in Sea Water[J]. *Marine Chemistry*, 1994, 45(3): 187-196.
- [50] Tranvik L, Kokalj S. Decreased biodegradability of algal DOC due to interactive effects of UV radiation and humic matter[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 1998, 14(3): 301-307.
- [51] Kramer G D, Herndl G J. Photo- and bioreactivity of chromophoric dissolved organic matter produced by marine bacterioplankton[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2004, 36(3): 239-246.
- [52] Tranvik L J, Olofsson H, Bertilsson S. Photochemical effects on bacterial degradation of dissolved organic matter in lake water [C]// Bell C R, Brylinski M, Johnson-Green P. *Microbial Biosystems: New Frontiers*, Proceedings of the 8th International Symposium on Microbial Ecology, Halifax, Canada: Atlantic Canada Society for Microbial Ecology, 2000. 193-200.
- [53] Abboudi M, Jeffrey W H, Ghiglione J F, et al. Effects of photochemical transformations of dissolved organic matter on bacterial metabolism and diversity in three contrasting coastal sites in the Northwestern Mediterranean Sea during summer[J]. *Microbial Ecology*, 2008, 55(2): 344-357.
- [54] Lønborg C, Martinez-Garcia S, Teira E, et al. Effects of the photochemical transformation of dissolved organic matter on bacterial physiology and diversity in a coastal system[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2013, 129: 11-18.
- [55] Chróst R J, Faust M A. Consequences of solar radiation on bacterial secondary production and growth rates in subtropical coastal water (Atlantic Coral Reef off Belize, Central America)[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 1999, 20(1): 39-48.
- [56] Bélanger S, Xie H X, Krotkov N, et al. Photomineralization of terrigenous dissolved organic matter in Arctic coastal waters from 1979 to 2003: Interannual variability and implications of climate change[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, 20(4): GB4005.
- [57] Wang X H, Qu R J, Wei Z B, et al. Effect of water quality on mercury toxicity to *Photobacterium phosphoreum*: Model development and its application in natural waters[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 104: 231-238.
- [58] Tai C, Li Y B, Yin Y G, et al. Methylmercury Photodegradation in Surface Water of the Florida Everglades: Importance of Dissolved Organic Matter-Methylmercury Complexation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13): 7333-7340.
- [59] Amado A M, Cotner J B, Suhett A L, et al. Contrasting interactions mediate dissolved organic matter decomposition in tropical aquatic ecosystems[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2007, 49(1): 25-34.
- [60] Amado A M, Cotner J B, Cory R M, et al. Disentangling the Interactions Between Photochemical and Bacterial Degradation of Dissolved Organic Matter: Amino Acids Play a Central Role[J]. *Microbial Ecology*, 2015, 69(3): 554-566.
- [61] Cory R M, McNeill K, Cotner J P, et al. Singlet Oxygen in the Coupled Photochemical and Biochemical Oxidation of Dissolved Organic Matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(10): 3683-3689.
- [62] Cory R M, Cotner J B, McNeill K. Quantifying Interactions between Singlet Oxygen and Aquatic Fulvic Acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3): 718-723.
- [63] Latch D E, McNeill K. Microheterogeneity of singlet oxygen distributions in irradiated humic acid solutions[J]. *Science*, 2006, 311(5768): 1743-1747.
- [64] Boreen A L, Edlund B L, Cotner J B, et al. Indirect photodegradation of dissolved free amino acids: The contribution of singlet oxygen and the differential reactivity of DOM from various sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(15): 5492-5498.
- [65] Glaeser S P, Grossart H P, Glaeser J. Singlet oxygen, a neglected but important environmental factor: short-term and long-term effects on bacterioplankton composition in a humic lake[J]. *Environmental Microbiology*, 2010, 12(12): 3124-3136.
- [66] Kitidis V, Uher G, Upstill-Goddard R C, et al. Photochemical production of ammonium in the oligotrophic

- Cyprus Gyre (Eastern Mediterranean)[J]. *Biogeosciences*, 2006, 3(4): 439-449.
- [67] Morell J M, Corredor J E. Photomineralization of fluorescent dissolved organic matter in the Orinoco River plume: Estimation of ammonium release[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(C8): 16807-16813.
- [68] Vähätalo A V, Jarvinen M. Photochemically produced bioavailable nitrogen from biologically recalcitrant dissolved organic matter stimulates production of a nitrogen-limited microbial food web in the Baltic Sea[J]. *Limnology and Oceanography*, 2007, 52(1): 132-143.
- [69] Rain-Franco A, Muñoz C, Fernandez C. Ammonium production off central Chile (36 degrees S) by photodegradation of phytoplankton-derived and marine dissolved organic matter[J]. *PloS One*, 2014, 9(6): e100224.
- [70] Johannessen S C, Pena M A, Quenneville M L. Photochemical production of carbon dioxide during a coastal phytoplankton bloom[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2007, 73(1-2): 236-242.
- [71] Morris J J, Johnson Z I, Szul M J, et al. Dependence of the Cyanobacterium *Prochlorococcus* on Hydrogen Peroxide Scavenging Microbes for Growth at the Ocean's Surface[J]. *PloS One*, 2011, 6(2): e16805.
- [72] Zhang M, Duan H T, Shi X L, et al. Contributions of meteorology to the phenology of cyanobacterial blooms: Implications for future climate change[J]. *Water Research*, 2012, 46(2): 442-452.
- [73] Zhang M, Kong F X, Wu X D, et al. Different photochemical responses of phytoplankters from the large shallow Taihu Lake of subtropical China in relation to light and mixing[J]. *Hydrobiologia*, 2008, 603: 267-278.
- [74] Bebout B M, Garcia-Pichel F. UV B-Induced Vertical Migrations of Cyanobacteria in a Microbial Mat[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(12): 4215-4222.
- [75] Wolfe-Simon F, Grzebyk D, Schofield O, et al. The role and evolution of superoxide dismutases in algae[J]. *Journal of Phycology*, 2005, 41(3): 453-465.
- [76] Mutsuda M, Ishikawa T, Takeda T, et al. The catalase-peroxidase of *Synechococcus* PCC 7942: purification, nucleotide sequence analysis and expression in *Escherichia coli*. [J]. *Biochemical Journal*, 1996, 316: 251-257.
- [77] Chen L Z, Wang G H, Hong S, et al. UV-B-induced Oxidative Damage and Protective Role of Exopolysaccharides in Desert Cyanobacterium *Microcoleus vaginatus*[J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2009, 51(2): 194-200.
- [78] Portwich A, Garcia-Pichel F. Biosynthetic pathway of mycosporines (mycosporine-like amino acids) in the cyanobacterium *Chlorogloeopsis* sp. strain PCC 6912[J]. *Phycologia*, 2003, 42(4): 384-392.
- [79] Garcia-Pichel F, Wingard C E, Castenholz R W. Evidence Regarding the UV Sunscreen Role of a Mycosporine-Like Compound in the Cyanobacterium *Gloeocapsa* sp.[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, 59(1): 170-176.
- [80] Bultel-Poncé V, Felix-Theodose F, Sarthou C, et al. New pigments from the terrestrial cyanobacterium *Scytonema* sp. collected on the Mitaraka inselberg, French Guyana[J]. *Journal of Natural Products*, 2004, 67(4): 678-681.
- [81] Williams E, Lambert J, O'Brien P, et al. Evidence for dark repair of far ultraviolet-light damage in the blue-green alga, *Gloeocapsa alpicola*[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1979, 29(3): 543-547.
- [82] Mcentee K, Weinstock G M, Lehman I R. recA protein-catalyzed strand assimilation: stimulation by *Escherichia coli* single-stranded DNA-binding protein[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1980, 77(2): 857-861.
- [83] Li S, Xu M, Su Z. Computational analysis of LexA regulons in Cyanobacteria[J]. *Bmc Genomics*, 2010, 11: 527-538.
- [84] Nixon P J, Michoux F, Yu J F, et al. Recent advances in understanding the assembly and repair of photosystem II[J]. *Annals of Botany*, 2010, 106(1): 1-16.
- [85] Berman-Frank I, Bidle K D, Haramaty L, et al. The demise of the marine cyanobacterium, *Trichodesmium* spp., via an autocatalyzed cell death pathway[J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(4): 997-1005.
- [86] De Lange H J, Morris D P, Williamson C E. Solar ultraviolet photodegradation of DOC may stimulate freshwater food webs[J]. *Journal of Plankton Research*, 2003, 25(1): 111-117.
- [87] Daniel C, Granéli W, Kritzberg E S, et al. Stimulation of metazooplankton by photochemically modified dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51(1): 101-108.
- [88] Vähätalo A V, Aarnos H, Hoikkala L, et al. Photochemical transformation of terrestrial dissolved organic matter supports hetero- and autotrophic production in coastal waters[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2011, 423: 1-14.
- [89] Stepanauskas R, Moran M A, Bergamaschi B A, et al. Sources, bioavailability, and photoreactivity of dissolved organic carbon in the Sacramento-San Joaquin River Delta[J]. *Biogeochemistry*, 2005, 74(2): 131-149.
- [90] Larsen S, Andersen T, Hessen D O. Climate change predicted to cause severe increase of organic carbon in lakes[J]. *Global Change Biology*, 2011, 17(2): 1186-

- 1192.
- [91] Wilson H F, Saiers J E, Raymond P A, et al. Hydrologic drivers and seasonality of dissolved organic carbon concentration, nitrogen content, bioavailability, and export in a forested New England Stream[J]. *Ecosystems*, 2013, 16(4): 604-616.
- [92] Dhillon G S, Inamdar S. Extreme storms and changes in particulate and dissolved organic carbon in runoff: Entering uncharted waters?[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(7): 1322-1327.
- [93] Passero M L, Cragin B, Hall A R, et al. Ultraviolet radiation pre-treatment modifies dairy wastewater, improving its utility as a medium for algal cultivation[J]. *Algal Research*, 2014, 6: 98-110.
- [94] 王福利, 郭卫东. 秋季南海珠江口和北部湾溶解有机物的光降解[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(3): 606-613. Wang Fuli, Guo Weidong. Photodegradation of DOM in the Pearl River Estuary and the Beibu Gulf of the South China Sea in Autumn[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(3): 606-613.
- [95] 陈文昭, 易月圆, 余翔翔, 等. 小球藻来源溶解有机质的光化学降解特性[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(5): 1095-1103. Chen Wenzhao, Yi Yueyuan, Yu Xiangxiang, et al. Photochemical degradation of autochthonous dissolved organic matter from the culture media of *Chlorella* spp.[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(5): 1095-1103.

Photodegradation of dissolved organic matter and its effect on bacterioplankton and phytoplankton

ZHOU Wei-hua^{1, 2}, LIAO Jian-zu^{1, 2, 3}, GUO Ya-juan^{1, 2, 3}, YUAN Xiang-cheng^{1, 2}, HUANG Hui^{1, 2}, LIU Sheng^{1, 2}, LI Tao^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Tropical Marine Bio-resources and Ecology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 2. Tropical Marine Biological Research Station in Hainan, Chinese Academy of Sciences, Sanya 572000, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Received: Dec. 14, 2015

Key words: dissolved organic matter; photodegradation; ultraviolet radiation; bacterioplankton; phytoplankton

Abstract: As the largest dynamic reservoir of organic carbon in the ocean, photodegradation of dissolved organic matter (DOM) under ultraviolet radiation (UV) has important effects on the biogeochemical cycles of biogenic elements, as well as on the structure and function of the marine ecosystem. This article summarizes the environmental factors that affect the photodegradation processes and products of DOM. In addition, the effects of photodegradation of DOM on bacterioplankton and phytoplankton are discussed. Owing to the different sources and complex compositions of DOM, the ecological effects of photodegradation are spatially different. Hence, further comprehensive studies are crucially needed to evaluate the ecological effects of photodegradation of DOM in different sea areas.

(本文编辑: 康亦兼)